

کاربرد اسید سیتریک در ایجاد اتصالات عرضی در فیلم نشاسته

نسیم خورشیدیان^۱، مهدی فرهودی^۲، مجتبی یوسفی اصلی^۳؛ سیده معصومه عرب^۴*

تاریخ دریافت مقاله: آبان ماه ۱۳۹۴

تاریخ پذیرش مقاله: فروردین ماه ۱۳۹۵

چکیده

تولید فیلم‌های خوراکی با ویژگی‌های مکانیکی و نفوذپذیری مناسب، به عنوان یکی از فناوری‌های بالقوه که می‌تواند موجب کاهش از دست رفتن رطوبت، محدود نمودن جذب اکسیژن و کاهش مهاجرت لیپیدها در ماده غذایی شود، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نشاسته از مهم‌ترین پلیمرهای پلی‌ساکاریدی است که به دلیل دارا بودن خلوص بالا، قیمت پایین، زیست تخریب‌پذیر بودن، توانایی ایجاد فیلمی با قابلیت کشش مناسب و ممانعت‌کنندگی خوب نسبت به گازها بسیار مورد توجه است. با این وجود فیلم‌های حاصل از نشاسته ممانعت‌کنندگی ضعیفی نسبت به رطوبت و حساسیت بالایی به آب دارند. ایجاد اتصالات عرضی یک روش معمول برای بهبود عملکرد نشاسته است. با توجه به سمیت مواد شیمیایی ایجادکننده اتصالات عرضی، توجه زیادی به استفاده از اسیدهای آلی شده است. اسید سیتریک با یک گروه هیدروکسیل و سه گروه کربوکسیل، اصلی‌ترین اسید آلی در ایجاد پیوند عرضی است. در این مقاله مروری، ویژگی فیلم‌های خوراکی حاصل از نشاسته که با اسید سیتریک اتصال عرضی داده شده‌اند، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی

نشاسته، فیلم خوراکی^۵، اسید سیتریک^۶، اتصال عرضی

۱- مقدمه

فیلم خوراکی، لایه نازکی از مواد خوراکی است که به عنوان پوشش روی ماده غذایی استفاده می‌شود. امروزه آلودگی‌های ناشی از پلیمرهای سنتزی^۷، توجه همگان را به استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر معطوف کرده است. در طی دو دهه اخیر، مطالعه بر روی پلیمرهای تجزیه‌پذیر حاصل از پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها^۸ گسترش وسیعی یافته است. این ماکرو مولکول‌ها به طور بالقوه جایگزینی مناسب برای پلیمرهای سنتزی حاصل از مشتقات نفتی به شمار می‌روند [۱].

۱- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی. (nkhoshidian85@yahoo.com)

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران (farhoodi@sbm.ac.ir)

۳- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (m.yousefi2006@yahoo.com)

۴- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی. (* نویسنده مسئول: arab.sepideh@gmail.com)

5- Edible films

- 6- Citric acid
- 7- Synthetic
- 8- Carbohydrate

قیمتی هستند که در این فیلم‌ها استفاده می‌شوند [۷]. اسید سیتریک با یک گروه هیدروکسیل و سه گروه کربوکسیل، که به طور گسترده‌ای در مرکبات و آناناس وجود دارد، اصلی‌ترین اسید آلی در ایجاد اتصالات عرضی است. این اسید به دلایل مختلفی به عنوان یک افزودنی در فیلم‌های نشاسته‌ای انتخاب می‌شود. نخستین دلیل آن است که به علت ساختار چند کربوکسیلیک این اسید، میان‌کنش‌هایی بین گروه‌های کربوکسیل این اسید و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته رخ می‌دهد [۸]. به عبارت دیگر، گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک می‌توانند پیوند هیدروژنی قوی‌تری را با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته تشکیل دهند. بنابراین از کریستاله شدن مجدد^{۱۲} و پس‌روی^{۱۳} مولکول‌های نشاسته جلوگیری می‌شود. علاوه بر این، به دلیل ساختار چند کربوکسیله، اسید سیتریک می‌تواند به عنوان یک ماده ایجادکننده اتصالات عرضی، سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت‌کنندگی به آب شود [۹]. همچنین اسید سیتریک به عنوان یک پلاستیسایزر^{۱۴} عمل می‌کند و با کاهش pH، منجر به هیدرولیز^{۱۵} نشاسته می‌شود [۹ و ۱۰]. نکته سوم آنکه اسید سیتریک از لحاظ تغذیه‌ای بی‌ضرر است و متابولیت‌های حاصل از آن برای بدن بی‌خطر هستند و از سوی^{۱۶} (FDA) برای استفاده در فرمولاسیون‌های غذایی مجاز اعلام شده است [۱۱].

ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت به آب ضعیف نشاسته، استفاده از آن را در کاربردهای صنعتی محدود کرده است. با توجه به این که استفاده از مواد شیمیایی در بهبود ویژگی‌های فیلم اثرات سمی بر مصرف‌کننده دارد، استفاده از اسید سیتریک به عنوان افزودنی برای ایجاد اتصالات عرضی و بهبود خواص این فیلم‌ها موضوع بسیاری از مطالعات اخیر بوده است.

نشاسته از مهم‌ترین پلیمرهای پلی‌ساکاریدی^۱ است که به دلیل دارا بودن خلوص بالا، قیمت پایین و زیست‌تخریب‌پذیر بودن در تهیه فیلم‌های خوراکی مورد توجه است. همچنین نشاسته توانایی ایجاد فیلمی با قابلیت کشش مناسب و ممانعت‌کنندگی خوب نسبت به گازها را دارا است [۲ و ۳]. با این وجود، فیلم‌های نشاسته‌ای بدون پلاستی‌سایزر^۲ شکننده هستند و به دلیل دارا بودن ویژگی هیدروفیلیک^۳، در مقایسه با فیلم‌های تولید شده از پلیمرهای سنتتیک مانند پلی‌پروپیلن^۴ و پلی‌اتیلن^۵، ممانعت‌کنندگی ضعیفی نسبت به رطوبت و حساسیت بالایی به آب دارند. برای بهبود فرمولاسیون فیلم و بهبود ویژگی‌های نشاسته، افزودن پلاستی‌سایزرها و اصلاح شیمیایی مانند: ایجاد اتصالات عرضی^۶ صورت می‌گیرد. ایجاد اتصالات عرضی یک روش معمول برای بهبود عملکرد نشاسته برای کاربردهای گوناگون است. نشاسته و محصولات آن برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و پایداری به آب، با موادی که ایجاد اتصالات عرضی می‌کنند مانند: فسفر اکسی کلراید^۷، سدیم تری متا فسفات^۸، سدیم تری پلی فسفات^۹، اپی کلروهیدرین^{۱۰} و ۱،۲،۳،۴-دی اپوکسی بوتان^{۱۱} تیمار می‌شوند [۴، ۵ و ۶]. این مواد، دارای معایبی هستند از جمله آن که نسبتاً سمی بوده، گران هستند و نمی‌توانند ویژگی‌های مطلوب را ایجاد کنند. برای غلبه بر این معایب و بهبود ویژگی‌های نشاسته، از افزودنی‌های غیرسمی در تهیه این فیلم‌ها استفاده می‌شود.

اسیدهای آلی که به صورت طبیعی در میوه‌ها و سبزیجات وجود دارند و در طول تخمیر نیز توسط میکروارگانیسم‌ها تولید می‌شوند، از مواد غیرسمی و ارزان

- 1- Polysaccharide
- 2- Plasticizer
- 3- Hydrophilic
- 4- Polypropylene
- 5- Polyethylene
- 6- Cross-linking
- 7- Phosphorus Oxychloride
- 8- Sodium Trimetaphosphate
- 9- Sodium Tripolyphosphate
- 10- Epichlorohydrin
- 11- 1,2,3,4-Diepoxbutane

- 12- Recrystallization
- 13- Retrogradation
- 14- Plasticizer
- 15- Hydrolysis
- 16- U.S. Food and Drug Administration

۲- بررسی شرایط تشکیل اتصالات عرضی در

نشاسته

نشاسته این ویژگی را دارد که به وسیله موادی که دارای چند گروه عملگرا هستند، ایجاد اتصالات عرضی درون و بین مولکولی کند. مواد ایجادکننده اتصالات عرضی، باید با دو یا تعداد بیشتر از گروه‌های هیدروکسیل، توانایی واکنش دادن را داشته باشند. اتصالات عرضی درون مولکولی، در یک زنجیره پلیمری و اتصالات عرضی بین مولکولی بین زنجیره‌های پلیمری مختلف اتفاق می‌افتد. اتصالات عرضی بین مولکولی، وزن مولکولی متوسط نشاسته را افزایش می‌دهد و منجر به ایجاد پل‌های شیمیایی بین مولکول‌های مختلف می‌شود که تورم در آب یا در رطوبت نسبی بالا را کاهش می‌دهد. تمایل به تورم با افزایش اتصالات عرضی کاهش می‌یابد. ایجاد اتصالات عرضی در نشاسته، یک روش مناسب برای بهبود ویژگی‌های ممانعت‌کنندگی، از طریق کاهش محتوای رطوبت و کاهش جنبش مولکولی است که منجر به کاهش نفوذ مولکول‌های کوچک از فیلم می‌شود.

هیدرولیز که منجر به کاهش وزن مولکولی نشاسته در pH پایین و دمای بالا می‌شود نیز از واکنش‌های غالب بین اسید سیتریک و نشاسته است که در محتوای رطوبت بالا گزارش شده است [۹]. بعضی از فرآیندها که هیدرولیز مولکول‌های نشاسته به وسیله اسید سیتریک را نشان داده‌اند عبارتند از: فرآیند ذوب در حضور مقادیر کافی آب [۱۲]، ژلاتینه شدن [۱۰] و خشک کردن.

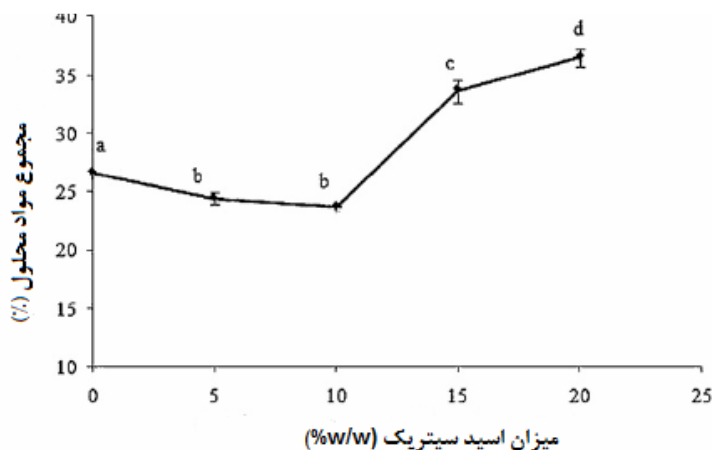
گزارش شده است که اگر فیلم‌ها در یک دمای پایین خشک شوند، تا حجم زیاد آب قبل از رسانیدن فیلم حذف شود، اتصالات عرضی بیشتری بدون هیدرولیز اضافی اتفاق می‌افتد که منجر به وزن مولکولی بالاتر می‌شود [۱۳]. در پژوهشی به بررسی دمای مورد نیاز برای تشکیل اتصالات عرضی در فیلم نشاسته پرداختند. نتایج نشان داد که برای ایجاد اتصالات عرضی دمای پایین (70°C) کافی است. در دماهای بالاتر (150°C) اتصالات عرضی بیشتری تشکیل

می‌شود؛ اما مشاهده شد که نشاسته تحت دماهای بالای خشک کردن و آماده‌سازی، دچار تغییراتی در ساختار خود می‌شود. از جمله این تغییرات می‌توان به هیدرولیز بیشتر اشاره کرد [۱۴].

۳- بررسی میزان حلالیت فیلم نشاسته حاوی اتصالات عرضی

بررسی‌ها نشان داده‌اند که فیلم حاصل از نشاسته دارای اتصالات عرضی پس از قرار گرفتن به مدت ۳۵ روز در آب 50°C و $7/2\text{ pH}$ ، تنها ۲۵٪ کاهش وزن داشت در حالی که فیلم حاصل از نشاسته بدون اتصالات عرضی، در شرایط مشابه، ۷۵٪ از وزن خود را از دست داد. پس از گذشت ۳ روز، هر دو نوع فیبر حدود ۲۵٪ کاهش وزن نشان دادند. در تیمار دیگری، پس از گذشت ۱۰ روز، فیلم دارای اتصالات عرضی، کاهش چشمگیری در وزن نشان نداد؛ اما فیبرهای بدون اتصالات عرضی حدود ۷۰٪ از وزن اولیه را از دست دادند. فیلم‌های بدون اتصالات عرضی، کاهش بیشتری را تا ۳۵ روز نشان ندادند. اتصالات عرضی نه تنها باعث استحکام فیلم‌ها می‌شود بلکه ساختار فشرده‌تری ایجاد می‌کند. این حالت باعث جلوگیری از تورم نشاسته و کاهش نواحی در دسترس می‌شود که در نتیجه منجر به کاهش انحلال در آب در مقایسه با فیلم‌های بدون اتصالات عرضی می‌گردد [۱۵]. میزان تورم فیلم حاصل از نشاسته/ پلی‌وینیل الکل^۱ نشان داد که اسید سیتریک در غلظت‌های پایین (۰.۵ Wt٪) نمی‌تواند باعث کاهش تورم در فیلم شود؛ اما غلظت‌های بالاتر اسید (۱۰ و ۲۰ Wt٪) منجر به کاهش تورم و در نتیجه کاهش حلالیت در آب در مورد این فیلم‌ها شد [۱۶]. نتایج نشان داده است که حتی غلظت‌های پایین‌تر اسید (۱/۵ Wt٪) به دلیل ایجاد هیدرولیز در فیلم منجر به افزایش حلالیت در آب می‌شوند [۱۷].

1- Polyvinyl alcohol



شکل ۱- حلالیت فیلم نشاسته در آب، تحت تأثیر میزان اسید سیتریک. حروف متفاوت تفاوت معنی دار را نشان می دهند.

فیلم بدون اتصالات عرضی و فیلم‌های دارای اتصالات عرضی با ۱٪ اسید سیتریک زمانی که به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۰°C در محلول اسید فرمیک قرار گرفتند، به طور کامل حل شدند. فیلم‌های حاوی مقادیر بالای اسید سیتریک کاهش چشمگیری در کاهش وزن در محلول اسید سیتریک در دمای ۵۰°C به مدت ۵ ساعت، نشان دادند. فیلم‌های نشاسته دارای اتصالات عرضی با ۳ و ۵٪ اسید سیتریک، به ترتیب ۵۳ و ۳۶٪ کاهش وزن و فیلم‌های حاوی ۱۰ تا ۲۰٪ به ترتیب ۳۰ و ۲۵٪ کاهش وزن پس از قرار گرفتن به مدت ۵ روز در دمای ۵۰°C نشان دادند. نتایج ذکر شده در (جدول ۱) نشان داده شده‌اند. قدرت بیشتر فیلم‌های نشاسته و باد کردگی کم تر مولکول‌های نشاسته پس از ایجاد اتصالات عرضی، دلیل پایداری بیشتر فیلم‌های نشاسته دارای اتصالات عرضی، در محلول اسید فرمیک است. با توجه به حلالیت کمتر فیلم‌های نشاسته دارای اتصالات عرضی با اسید سیتریک بیشتر، می‌توان نتیجه گرفت که میزان اسید سیتریک مورد استفاده بستگی به کاربرد نهایی فیلم دارد [۱۵].

در (شکل ۱) میزان حلالیت در آب فیلم نشاسته تحت تأثیر میزان اسید سیتریک نشان داده شده است. افزودن اسید سیتریک به فیلم نشاسته (تا ۱۰ W/W٪ اسید سیتریک) میزان حلالیت در آب فیلم را کاهش داده است. مجموع ماده محلول^۱ (TSM%) برای نمونه‌های کنترل ۲۶/۶۴٪ بود و برای فیلم‌های حاوی ۱۰٪ اسید سیتریک به صورت چشمگیری (p < ۰/۰۵٪) به ۲۳/۷۶٪ کاهش یافت [۱۸]. افزایش غلظت اسید سیتریک به دلیل خاصیت پلاستی‌سایزری، منجر به افزایش حلالیت فیلم می‌شود. بالاترین غلظت مورد آزمون اسید سیتریک (۲۰٪) بیشترین حلالیت را ایجاد کرد (۳۶/۵۶٪). اسید سیتریک اضافی نمی‌تواند با مولکول‌های نشاسته وارد واکنش شود. بنابر این، ممکن است با مولکول‌های آب وارد واکنش شده و با پیوندهای هیدروژنی منجر به از هم گسیختگی شبکه شود و چسبندگی ماتریکس نشاسته را کاهش داده و منجر به افزایش حلالیت گردد.

وزن فیلم نشاسته دارای اتصالات عرضی در اسید فرمیک به طور چشمگیری کاهش یافته است. نشاسته بدون اتصالات عرضی پس از گذشت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰°C در محلول اسید فرمیک حدود ۵۰٪ وزن اولیه خود را از دست دادند. فیلم پیوند عرضی داده شده با ۵٪ و ۱۰٪ اسید سیتریک به ترتیب ۱۷ و ۱۵٪ کاهش وزن نشان دادند.

1- Total soluble Matter

جدول ۱. میزان کاهش وزن در فیلم نشاسته دارای اتصالات عرضی، در محلول اسید فرمیک، تحت

تأثیر غلظت اسید سیتریک، دما و مدت زمان نگهداری

| میزان کاهش وزن فیلم (%) | مدت زمان نگهداری در اسید فرمیک | دمای نگهداری (°C) | میزان اسید سیتریک مورد استفاده در ایجاد اتصالات عرضی (%) |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------|--|
| ۵۰ | ۲۴ ساعت | ۲۰ | - |
| ۱۷ | ۲۴ ساعت | ۲۰ | ۵ |
| ۱۵ | ۲۴ ساعت | ۲۰ | ۱۰ |
| ۱۰۰ | ۵ ساعت | ۵۰ | - |
| ۱۰۰ | ۵ ساعت | ۵۰ | ۱ |
| ۵۳ | ۵ روز | ۵۰ | ۳ |
| ۳۶ | ۵ روز | ۵۰ | ۵ |
| ۳۰ | ۵ روز | ۵۰ | ۱۰ |
| ۲۵ | ۵ روز | ۵۰ | ۳۰ |

است، میزان نفوذپذیری به بخار آب (WVP) در در

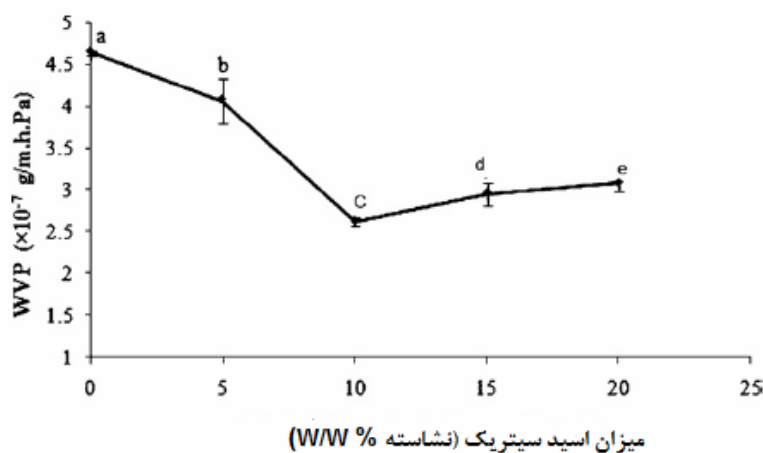
فیلم‌های کنترل (بدون اسید سیتریک) در بیشترین مقدار

است و افزودن اسید سیتریک، در تمامی غلظت‌های مورد

۴- نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

نفوذپذیری به بخار آب (WVP) باید در حداقل مقدار

ممکن باشد. همان طور که در (شکل ۲) نشان داده شده



شکل ۲- میزان نفوذپذیری به بخار آب (WVP) تحت تأثیر میزان اسید سیتریک. حروف متفاوت، تفاوت معنی دار را نشان می‌دهند.

آزمون باعث کاهش میزان نفوذپذیری به بخار آب (WVP) شده است.

همان طور که در (شکل ۲) مشاهده می‌شود، فیلم حاوی (W/W) ۱۰٪ اسید سیتریک، کمترین میزان نفوذپذیری به بخار آب (WVP) را نشان داده است. این پدیده به جایگزینی گروه‌های هیدروفیل (OH) با گروه‌های هیدروفوب^۱ استر^۲ نسبت داده شده است. به عبارت دیگر، افزودن اسید سیتریک منجر به ایجاد مسیری غیرمستقیم برای عبور مولکول‌های آب می‌شود. زمانی که محتوای اسید سیتریک فیلم از ۱۰٪ به ۲۰٪ افزایش یافت، میزان نفوذپذیری به بخار آب (WVP) نیز به طور معنی‌داری افزایش یافت. این حالت به اثر پلاستی‌سایزری اسید سیتریک اضافی، نسبت داده شده است. اسید سیتریک باقی‌مانده اضافی در ماتریکس پلیمر، ممکن است به صورت پلاستی‌سایزر عمل کند.

بنابراین افزایش میزان اسید سیتریک منجر به افزایش جنبش درون و فضای بین زنجیره‌ها شده که به دلیل ورود مولکول‌های اسید سیتریک باقی‌مانده آزاد، بین زنجیره‌های پلیمر است که منجر به گسترش نفوذ بخار آب به درون فیلم و سرعت بخشیدن به عبور بخار آب از فیلم می‌شود. غلظت بهینه اسید سیتریک در این پژوهش (W/W) ۱۰٪ ذکر شد [۱۸]. نتایجی مشابه در بررسی اثر نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک در سال ۲۰۰۹ به دست آمده بود. آن‌ها عنوان کردند زمانی که محتوای پرکننده به بالای (W/W) ۸٪ افزایش یابد میزان نفوذپذیری به بخار آب (WVP) به صورت تدریجی کاهش می‌یابد [۱۹].

در پژوهشی در تولید فیلم نشاسته‌ای، مقادیر اسید سیتریک و دماهای تولید و آماده‌سازی به عنوان متغیر در نظر گرفته شد و فیلم‌های حاصل، با فیلم‌های پلاستیسیته^۳ شده با گلیسرول^۴ مقایسه شد. نتایج نشان داد که افزایش

مقدار اسید سیتریک باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب (WVP) و به طور کلی بهبود ویژگی‌های ممانعت‌کنندگی فیلم می‌شود. مقادیر به دست آمده از میزان نفوذپذیری در این فیلم‌ها به طور معنی‌داری پایین‌تر از مقادیر محاسبه شده برای فیلم‌های حاوی گلیسرول بود. بررسی‌ها همچنین نشان داد که دماهای بالاتر در تولید فیلم (۱۵۰ °C) تأثیر مؤثرتری بر ویژگی‌های ممانعت‌کنندگی به رطوبت، به خصوص در فیلم‌های حاوی مقادیر بالاتر اسید سیتریک، دارد. محتوای رطوبت فیلم‌های حاوی ۳۰ ppm اسید سیتریک که در دمای ۱۵۰ °C تولید شده بودند در مقادیر بالای رطوبت نسبی کاهش و در مقادیر پایین آن، افزایش یافت. این پدیده می‌تواند به وسیله تشکیل اتصالات عرضی توضیح داده شود که منجر به یک ساختار سخت‌تر می‌شود که کمتر مستعد تورم است [۲۰].

۵- میزان جذب رطوبت^۵

به دلیل ویژگی هیدروفوبیستی شدید مولکول‌های نشاسته، فیلم خالص نشاسته، میزان جذب آب بالایی را نشان می‌دهد. همان طور که در (شکل ۳) نشان داده شده است، افزودن اسید سیتریک به فیلم نشاسته می‌تواند میزان جذب آب را به دلیل تشکیل اتصالات عرضی کاهش دهد. با افزودن ۵٪ اسید سیتریک به فیلم، تقریباً ۸/۵٪ کاهش در میزان جذب آب به دست آمد.

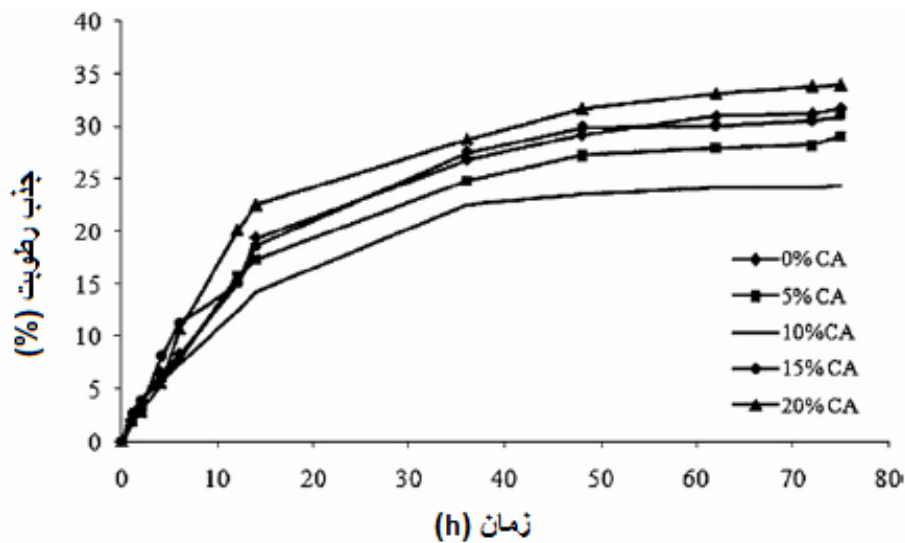
1- Hydrophobic groups

2- Ester

3- Plasticized

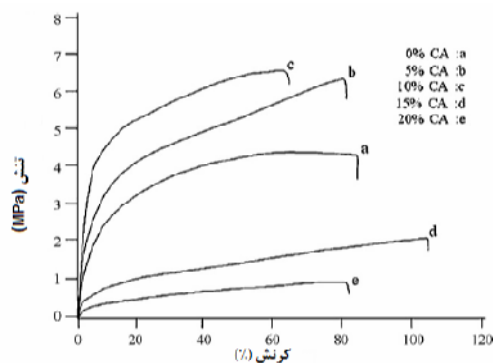
4- Glycerol

5- Moisture absorption



شکل ۳- میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته تحت تأثیر میزان اسید سیتریک

همانطور که در (شکل ۴) نشان داده شده است، ویژگی‌های مکانیکی فیلم تا افزایش ۱۰ W/W اسید سیتریک بهبود یافته‌اند. منحنی‌های تنش- کرنش زمانی که غلظت اسید سیتریک به ۱۰ تا ۱۵۵٪ افزایش می‌یابد، نشان‌دهنده انتقال از رفتار جریانی به پلاستیک است.



شکل ۴- مقاومت کششی (TS) فیلم‌ها تحت تأثیر غلظت اسید سیتریک (منحنی‌های تنش- کرنش)

شکل (۵) نشان‌دهنده مقاومت کششی نهایی^۳ (UTS) و کرنش در نقطه شکست^۴ (SB) تحت تأثیر غلظت اسید سیتریک است. با افزایش غلظت اسید، (UTS) فیلم افزایش و (SB) کاهش یافته است.

زمانی که میزان اسید سیتریک به ۱۰٪ رسید، میزان جذب آب فیلم به ۲۳٪ کاهش یافت. افزایش بیشتر در مقدار اسید سیتریک، کاهش چشمگیری را در محتوای رطوبت نشان نداد.

زمانی که محتوای اسید سیتریک به ۲۰٪ رسید، میزان جذب رطوبت، به دلیل خاصیت پلاستی‌سایزری، به ۳۳/۹۷٪ افزایش یافت. غلظت بهینه اسید سیتریک در این پژوهش (W/W) ۱۰٪ ذکر شد [۱۸].

۶- ویژگی‌های مکانیکی

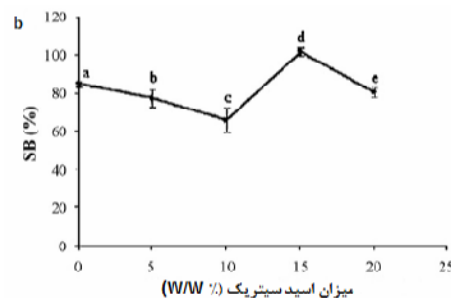
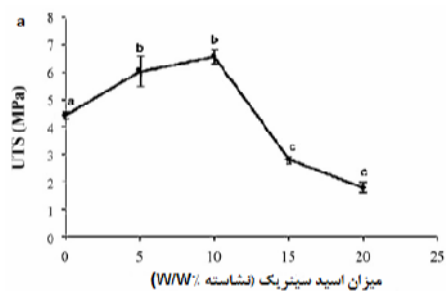
مواد ایجادکننده اتصالات عرضی و پلاستی‌سایزرها معمولاً اثر معکوسی بر ویژگی‌های کششی دارند. معمولاً با افزایش مقدار مواد ایجادکننده اتصالات عرضی، قدرت کششی^۱ (TS) افزایش یافته و کرنش^۲ در نقطه شکست کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار پلاستی‌سایزر، نتایج متضادی حاصل می‌شود [۲۱]. اسید سیتریک در فیلم نشاسته هم به عنوان یک ماده ایجادکننده اتصالات عرضی و هم به عنوان یک پلاستی‌سایزر عمل می‌کند. این ویژگی‌ها با تفاوت در غلظت اسید سیتریک مشاهده شده‌اند.

3- Ultimate Tensile Strength

4- Strain at Break

1- Tensile Strength

2- Strain



شکل ۵- ویژگی‌های کششی فیلم نشاسته تحت تأثیر غلظت اسید سیتریک، (a) مقاومت کششی نهایی (UTS) و (b) کرنش در شکست (SB).

آدیپات کو- ترفتالات^۱ (PBAT) در سه غلظت ۰/۳۷۵، ۰/۷۵ و ۱/۵۰٪ اسید سیتریک افزوده شد. بررسی خواص مکانیکی نشان داد که بیشترین مقدار (TS) در فیلم حاوی ۱/۵ Wt٪ بود و این مقدار اسید، باعث کاهش افزایش طول شد. در بررسی اثر مقدار رطوبت نسبی بر ویژگی‌های مکانیکی، این فیلم‌ها در سه رطوبت نسبی متفاوت (۳۳، ۵۳ و ۷۵٪) قرار گرفتند. نتایج بیانگر آن بود که با افزایش رطوبت نسبی، هیدرولیز اسیدی بیشتری در فیلم‌ها رخ می‌دهد که منجر به کاهش (TS) و افزایش طول بیشتری می‌شود [۱۷].

نتایج متضاد با نتایج ذکر شده در مورد ویژگی‌های مکانیکی گزارش شد. به عنوان مثال، در پژوهشی عنوان شد که با افزایش غلظت اسید سیتریک (از ۵ تا ۳۰٪) در فیلم‌های حاصل از پلی‌وینیل‌الکل/نشاسته، مقاومت کششی به صورت معنی‌داری کاهش نیافت (از ۴۸ به ۴۲ Mpa) اما افزایش طول در نقطه شکست^۲ به طرز قابل توجهی افزایش یافت (از ۱۰۱/۸٪ به ۲۰۷/۸٪).

افزودن اسید سیتریک در مقادیر ذکر شده به عنوان روش خوبی برای بهبود انعطاف‌پذیری، بدون به خطر انداختن استحکام فیلم ذکر شد [۱۶]. در مطالعه دیگری تنها به اثر اتصالات عرضی (افزایش UTS و کاهش SB)

در غلظت (W/W) ۱۰٪ اسید، فیلم بالاترین میزان (UTS) و کمترین میزان (SB) را داشته است که به دلیل ایجاد اتصالات عرضی در مقادیر پایین اسید سیتریک است. همچنین اسید می‌تواند منجر به هیدرولیز شاخه‌های جانبی مولکول نشاسته شده و ساختار خطی تری حاصل شود که منجر به شکل‌گیری پیوند هیدروژنی بیشتر بین زنجیره‌های نشاسته و افزایش مقاومت کششی در فیلم حاصل می‌شود. زمانی که غلظت اسید زیاد می‌شود، مقدار اسید باقی‌مانده در مخلوط به عنوان یک پلاستی‌سایزر عمل می‌کند و باعث کاهش میان‌کنش‌های بین ماکرومولکول‌ها شده که در نتیجه آن (UTS) کاهش و (SB) افزایش می‌یابد.

با افزایش میزان اسید از ۱۰ به ۲۰٪، (UTS) به صورت معنی‌داری ($p < 0.05$) از ۶/۵۷ به ۱/۸۰ MPa کاهش و (SB) از ۶۶/۱۸٪ به ۸۰/۶۷٪ افزایش یافت. در حالی که در غلظت‌های بیشتر از ۱۵٪، احتمالاً تشکیل ساختارهای ضعیف در فیلم زیاد شده و منجر به کاهش (SB) فیلم می‌شود. غلظت بهینه اسید سیتریک برای ایجاد ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، (W/W) ۱۰٪ ذکر شد [۱۸].

در سال ۲۰۰۷ نتایجی مشابه با آن چه در مورد ویژگی‌های مکانیکی ذکر شد برای فیلم حاصل از نشاسته ترموپلاستیک/ پلی‌اتیلن با دانسیته پایین به دست آمد [۲۲]. در پژوهش دیگری به فیلم نشاسته ترموپلاستیک/ پلی‌بوتیلن

1- Poly Butylene Adipate co-Terephthalate

2- Elongation at Break

در غلظت ۹٪ اسید سیتریک بر ویژگی‌های مکانیکی نشاسته ترموپلاستیک نخود فرنگی اشاره شد [۱۹].

۷- نتیجه گیری

فیلم‌های ساخته شده از نشاسته، قابلیت کشش مناسب و ممانعت‌کنندگی خوب نسبت به گازها دارند؛ اما ممانعت‌کنندگی ضعیفی نسبت به رطوبت و حساسیت بالایی به آب دارند. بنابراین مطالعاتی در زمینه بهبود ویژگی‌های نفوذپذیری و مکانیکی این فیلم‌ها با استفاده از اسید سیتریک صورت گرفته است. اسید سیتریک دارای ساختار چند کربوکسیلیک است که توانایی ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی با مولکول‌های نشاسته را دارد. همچنین از پس‌روی مولکول‌های نشاسته نیز جلوگیری کرده و دارای خاصیت پلاستی‌سایزری نیز هست. استفاده از این اسید در فیلم‌های بر پایه نشاسته، موجب ایجاد اتصالات عرضی درون و بین زنجیره‌ها می‌شود و بسته به غلظت مورد استفاده از اسید، اثرات متفاوتی بر ویژگی‌های فیلم می‌گذارد. در غلظت پایین این اسید، به دلیل ایجاد هیدرولیز در مولکول نشاسته، حلالیت در آب افزایش می‌یابد؛ اما در غلظت‌های بالاتر، اسید مانع از تورم و انحلال نشاسته می‌شود. افزودن اسید باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب (WVP) فیلم‌ها شده و در غلظت بهینه باعث افزایش مقاومت کششی و کاهش کرنش در نقطه شکست می‌شود. از لحاظ تغذیه‌ای نیز، این اسید و متابولیت‌های حاصل از آن، در بدن مشکلی ایجاد نمی‌کنند. علاوه بر تمامی موارد ذکر شده با توجه به قیمت پایین نشاسته و اسید سیتریک و فراوانی آن‌ها در منابع طبیعی، تولید این فیلم از لحاظ اقتصادی نیز به مقرون به صرفه است. بنابراین استفاده از فیلم‌های خوراکی نشاسته به همراه اسید سیتریک، پتانسیل زیادی برای استفاده در صنعت دارد.

۸- منابع

- microstructure properties of zein films". LWT-Food Science and Technology, 40,1191-1197.
- Bertuzzi, M., Armada, M., & Gottifredi, J. (2007). "Physicochemical characterization of starch based films". Journal of food engineering, 82,17-25.
- Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y. H., & Jouppila, K. (2007). "Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films". Carbohydrate Polymers, 67,288-295.
- Seker, M., & Hanna, M. A. (2006). "Sodium hydroxide and trimetaphosphate levels affect properties of starch extrudates". Industrial Crops and Products, 23,249-255.
- Šimkovic, I., Hricovini, M., Mendichi, R., & van Soest, J. J. (2004). "Cross-linking of starch with 1, 2, 3, 4-diepoxybutane or 1, 2, 7, 8-diepoxyoctane". Carbohydrate polymers, 55,299-305.
- Wattanachant, S., Muhammad, K., Hashim, D. M., & Rahman, R. A. (2003). "Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties". Food Chemistry, 80, 463-471.
- Eswaranandam, S., Hettiarachchy, N. S., & Meullenet, J. F. (2006). "Effect of Malic and Lactic Acid Incorporated Soy Protein Coatings on the Sensory Attributes of Whole Apple and Fresh-Cut Cantaloupe". Journal of food science, 71,307-313.
- Thiebaud, S., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., et al. (1997). "Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE". Journal of Applied Polymer Science, 65,705-721.
- Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., et al. (2007). "Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by

- Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A., Rezayi, K., Rad, E. R., & Milani, J. (2007). "Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and

- granular starch/thermoplastic pea starch composites".** Carbohydrate Polymers, 75,1-8.
20. Olsson, E., Hedenqvist, M. S., Johansson, C., & Järnström, L. (2013). "Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films". Carbohydrate polymers, 94,765-772.
 21. Sreedhar, B., Sairam, M., Chattopadhyay, D., Rathnam, P., & Rao, D. (2005). "Thermal, mechanical, and surface characterization of starch-poly (vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films". Journal of Applied Polymer Science, 96,1313-1322.
 22. Ning, W., Jiugao, Y., Xiaofei, M., & Ying, W. (2007). "The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends". Carbohydrate Polymers, 67,446-453.
- آدرس نویسنده**
- تهران- شهرک غرب- بلوار فرحزادی- خیابان شهید حافظی (ارغوان غربی)- پلاک ۴۶-
انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور- دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی- گروه آموزشی علوم و صنایع غذایی، کد پستی ۱۹۸۱۶۱۱۹۵۷۳.
- melt blending". Carbohydrate Polymers, 69,748-755.
 10. Hirashima, M., Takahashi, R., & Nishinari, K. (2004). "Effects of citric acid on the viscoelasticity of cornstarch pastes". Journal of agricultural and food chemistry, 52,2929-2933.
 11. Yang, J., Webb, A. R., & Ameer, G. A. (2004). "Novel Citric Acid-Based Biodegradable Elastomers for Tissue Engineering". Advanced Materials, 16,511-516.
 12. Carvalho, A. J., Zambon, M. D., da Silva Curvelo, A. A., & Gandini, A. (2005). "Thermoplastic starch modification during melt processing: hydrolysis catalyzed by carboxylic acids". Carbohydrate Polymers, 62,387-390.
 13. Wing, R. E. (1996). "Starch citrate: preparation and ion exchange properties". Starch-Stärke, 48,275-279.
 14. Menzel, C., Olsson, E., Plivelic, T. S., Andersson, R., Johansson, C., Kuktaite, R., et al. (2013). "Molecular structure of citric acid cross-linked starch films". Carbohydrate polymers, 96,270-276.
 15. Reddy, N., & Yang, Y. (2010). "Citric acid cross-linking of starch films". Food Chemistry, 118,702-711.
 16. Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., et al. (2008). "The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature". Carbohydrate Polymers, 74,763-670.
 17. Olivato, J., Grossmann, M., Bilck, A., & Yamashita, F. (2012). "Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films". Carbohydrate polymers, 90,159-164.
 18. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). "Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose". Industrial Crops and Products, 33,229-235.
 19. Ma, X., Chang, P. R., Yu, J., & Stumborg, M. (2009). "Properties of biodegradable citric acid-modified